

Über die trockene Destillation von pyridincarbon- sauren Salzen

I. Destillation von picolinsaurem Kupfer

von

Dr. Fritz Blau.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben
an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Mai 1889.)

Vor etwa einem Jahre habe ich in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft, XXI, 1077, über diesen Gegenstand eine vorläufige Mittheilung veröffentlicht; obgleich ich inzwischen zu einem nur theilweisen Abschluss gekommen bin, will ich nun doch die gewonnenen Resultate etwas ausführlicher besprechen.

Trockenes picolinsaures Kupfer wurde der Destillation unterworfen; da die Ausbeute an Destillationsproducten besser ist, wenn man mit kleinen Mengen arbeitet, habe ich das Salz in Quantitäten von nur wenig über 1 g destillirt.

Um trotzdem möglichst rasch arbeiten zu können, ging ich in folgender Weise vor:

In kleine Eproutetten (von 11 mm Durchmesser und 11 cm Länge) wurde je 1 g Substanz gebracht, dann das Gefäß 4 cm vom Rande entfernt eingeschnürt, zu einem 2 mm weiten, 4—6 cm langen Röhrchen ausgezogen und der Trichter oben abgebrochen.

Die Hälse wurden mit feingespaltene Asbeststreifen umwickelt und dann in die (etwas ausgeweitete) Mündung eines im Winkel von 100° gebogenen, 5 mm weiten Rohres gesteckt, das durch eine Öffnung eines doppelt gebohrten Stopfens fast zum Boden einer 1—2 l haltenden Flasche reichte, während die andere Öffnung mit dem Abzug communicirte.

Durch vorsichtiges Erwärmen des Hälschens mit einer ganz kleinen Flamme wurde dieses ein wenig gebogen und so aus der Eprouvette ein völlig zweckentsprechendes Retörtchen gebildet, das nun sogleich mit dem dreifachen Brenner erhitzt wurde; die Masse schäumt nicht, und bei einiger Vorsicht ist jede Verstopfung leicht zu vermeiden. Man erhitzt bis zum Aufhören der Dampfentwicklung, was in $\frac{1}{2}$ —1 Minute geschehen ist, und ersetzt dann das Retörtchen durch ein neues.

Man kann so ausserordentlich rasch arbeiten; ich habe 200 g picolinsaures Kupfer innerhalb ebenso vieler Retörtchen in drei Tragen destillirt.

Das Destillat wiegt 35% vom angewandten Material; es besteht, wie ich gleich vorausschicken will, der Hauptmasse nach aus fast gleichen Theilen Pyridin und α -Dipyridyl, neben geringen Mengen höher zusammengesetzter Körper, enthält daneben Blausäure in geringer Menge. Das bei der Destillation reichlich entstehende Gas, über Wasser aufgefangen, wurde von Ätzkali fast vollkommen aufgenommen, ist demnach Kohlensäure.

Die Flüssigkeit gibt mit Eisenoxydulsalzen eine intensiv rothe Färbung, auch bei grösster Verdünnung.

Sie wird mit wenig Wasser in eine Retorte gebracht und Anfangs für sich, und wenn die Hauptmenge des Pyridins übergegangen ist (dasselbe enthält beträchtliche Quantitäten von Dipyridyl gelöst), mit Wasserdämpfen destillirt.

Aus der wässerigen Flüssigkeit scheiden sich oft schon im Kühlrohr weisse Krystalle von Dipyridyl aus, ein grosser Theil aber bleibt gelöst, da man beträchtliche Mengen Wasser braucht, um alles Dipyridyl überzutreiben, und dieses nicht gerade sehr schwer löslich ist.

Man hört auf, wenn das Destillat mit Eisenvitriol eine nur mehr sehr schwache oder keine Färbung gibt. In der Retorte bleibt ein nicht unbeträchtlicher Rückstand (A).

Aus dem ersten, hauptsächlich Pyridin enthaltenden Antheile kann man durch wiederholte Destillation und getrenntes Aufangen der späteren Partien noch beträchtliche Mengen eines dipyridylhaltigen, pyridinfreien Destillates erhalten, die man der Hauptmenge zufügt.

Schliesslich bleibt nur mehr wenig Dipyridyl im Pyridin gelöst.

Die vereinigten pyridinfreien Destillate werden mit überschüssiger Salzsäure eingedampft und die concentrirte Flüssigkeit zur völligen Reinigung alkalisch gemacht, nochmals mit Wasserdampf destillirt, das Destillat wieder mit Salzsäure eingedampft und der eingedickten Flüssigkeit nach dem Versetzen mit Kali alles Dipyridyl durch Äther entzogen. Nach dem Verdunsten des Äthers bleibt das Dipyridyl in derben Krystallen zurück, an denen eine Spur eines Öles haftet, das durch Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Alkohol leicht entfernt werden kann. Die Ausbeute beträgt bei sorgfältigem Arbeiten 17% vom picolinsaurem Kupfer.

Die Analysen führten zu folgenden Zahlen:

- I. 0·2433 *g* Substanz gaben 0·1156 *g* Wasser und 0·6843 *g* Kohlensäure.
- II. 0·2210 *g* Substanz gaben 0·1073 *g* Wasser und 0·6208 *g* Kohlensäure.
- III. 0·1659 *g* Substanz gaben 0·0770 *g* Wasser und 0·4662 *g* Kohlensäure.
- IV. 0·1654 *g* Substanz gaben 26·8 *cm*³ feuchten Stickstoff bei einem Barometerstande von 744·9 *mm* und einer Temperatur von 17·5°.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für C ₁₀ H ₈ N ₂
	I	II	III	IV	
H....	5·29	7·40	5·17	—	5·14
C....	76·71	76·61	76·64	—	76·87
N....	—	—	—	18·37	17·99.

Die Dampfdichte wurde nach V. Meyer's Luftverdrängungsverfahren im Bleibade bestimmt.

0·0670 *g* Substanz lieferten 10·3 *cm*³ feuchte Luft bei einem Barometerstande von 738·1 *mm* und einer Temperatur von 17·6°.

Daraus ergibt sich die Dampfdichte zu5·6285
 (für $C_{10}H_8N_2$ berechnet5·3931)
 und das Moleculargewicht zu162·5
 (für $C_{10}H_8N_2$ berechnet155·7).

Das α -Dipyridyl schmilzt bei $69\cdot5^\circ$, ist völlig unzersetzt, destillirbar und kocht bei $272\cdot5^\circ$, es hat einen starken aromatischen, angenehmen Geruch und ist ziemlich flüchtig; es ist eine schwache Base; die wässerige Lösung bläut Lakmus kaum; ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Ligroin, ziemlich schwer in Wasser. Es ist nicht hygroskopisch, die Salze mit Mineralsäuren sind meist leicht löslich, ja zerfließlich. Sehr viele Metallsalze geben häufig schwerlösliche, zum Theil sehr eigenthümliche Verbindungen, sowohl mit der freien Base, als mit deren Salzen. Ganz besonders charakteristisch für das Dipyridyl ist sein Verhalten gegen Eisenoxydulsalz, auf das ich noch zurückkomme.

Das ferrocyanwasserstoffsäure Salz des Dipyridyls ist sehr schwer löslich; es fällt aus verdünnter, schwach salzsaurer Lösung durch gelbes Blutlaugensalz in rothgelben, unter dem Mikroskop recht charakteristischen Krystallen.

Das pikrinsäure Salz erhielt ich, als ich eine heisse, ziemlich verdünnte Lösung von Dipyridyl in Alkohol mit einer ebenfalls heissen alkoholischen Pikrinsäurelösung versetzte und erkalten liess, in hübschen, citronengelben, verfilzten Nadelchen; es wurde analysirt.

0·1920 g Substanz gaben 0·0512 g Wasser und 0·3482 g Kohlen-
säuren.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{11}N_5O_7$
H.... 2·97	2·86
C.... 49·46	49·84.

$C_{16}H_{11}N_5O_7 = C_{10}H_8N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$ ist der Ausdruck für ein Salz, bestehend aus 1 Molekül Dipyridyl und 1 Molekül Pikrinsäure. Es hat sich demnach ein basisches Salz gebildet. Ich habe übrigens keinen Überschuss von Pikrinsäure angewendet.

Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei $154\cdot5^{\circ}$ bis $155\cdot5^{\circ}$.

Wird eine verdünnte salzsaure Lösung des Dipyridyls mit Platinchlorid versetzt, so fällt das sehr schwer lösliche Chloraplatinat in gelben mikroskopischen Krystallen aus.

Die Doppelverbindung wurde der Analyse unterzogen.

0·2687 g Substanz hinterliessen beim Glühen 0·0928 g Platin.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_8N_2 \cdot 2 (HCl)PtCl_4$
Pt. 34·54	34·44

Beim Kochen mit Wasser verändert sie allmählig ihr Aussehen, und es entsteht dieselbe Verbindung, die man direct durch Fällung der freien Base mit Platinchlorid selbst in ausserordentlich verdünnter Lösung erhalten kann.

Goldchlorid fällt aus saurer, auch sehr verdünnter Lösung ein krystallisirendes Doppelsalz, das ich vielfach analysirte, das aber, je nachdem bei der Fällung mehr oder weniger Salzsäure oder Goldchlorid vorhanden war, verschieden hohe Zahlen für das beim Erhitzen zurückbleibende Metall gab.

Die freie Base wird bei noch grösserer Verdünnung gefällt als das Salz.

Auf die verschiedenen Verbindungen, die salzsaures Dipyridyl mit vielen Salzen, wie Quecksilber-, Zinnsalzen etc., gibt, will ich hier nicht näher eingehen, da das Dipyridyl ohnehin ein durch seine sonstigen Eigenschaften sehr gut charakterisirter Körper ist, will aber etwas ausführlicher über die Verbindung sprechen, die das Dipyridyl mit Eisenoxydulsalzen gibt.

Wird eine wässrige Lösung der Base mit Eisensulfatlösung zusammengebracht, so entsteht eine ganz ausserordentlich intensive Rothfärbung, die bei einiger Verdünnung ins Gelbrothe, bei sehr starker ins Fleischfarbene spielt.

1 Theil Dipyridyl wird in 10 Millionen Theilen Wasser durch 1 Theil Eisen noch nachgewiesen. In schwach saurer Lösung tritt die Färbung schwächer, in sehr stark saurer Lösung gar nicht auf.

Einmal gebildet, wird sie durch wenig Säure auch bei sehr langem Stehen kaum verändert, concentrirte Salzsäure wirkt weit rascher, beim Erwärmen in wenigen Minuten entfärbend.

Ein blanker, nicht passiver eiserner Gegenstand wird, mit Dipyridyl in Berührung, nach kurzer Zeit roth gefärbt.

Es handelt sich hier um eine eigenthümliche Verbindung des Dipyridyls mit Eisen, in der letzteres, wenn auch nicht so fest gebunden wie etwa in den Ferrocyänverbindungen, doch durch die gewöhnlichen Reagentien nicht ohne Weiteres nachweisbar ist.

Versetzt man nämlich eine Dipyridyllösung mit nicht überschüssigem Eisenoxydulsalz, ein wenig Salzsäure und dann mit gelbem Blutlaugensalz, so entsteht ein Niederschlag von kleinen, kupferglänzenden Blättchen; mit rothem ein braunvioletter Niederschlag; mit Rhodankalium ein zinnoberrother.

Ätzalkalien zersetzen die rothe Lösung erst nach einiger Zeit, dabei fällt zuerst ein schmutzigrother Niederschlag.

Schwefelammonium erzeugt einen schwarzen Niederschlag von Schwefeleisen, doch bleibt die darüberstehende Flüssigkeit röthlich gefärbt, ein Zeichen, dass die Reaction unvollständig ist.

Wird die rothe Eisendipyridyllösung mit Platinchlorid versetzt, so entsteht ein leuchtend rother Niederschlag auch in sehr grosser Verdünnung; je stärker sauer die Lösung war, desto heller fällt derselbe, in sehr stark saurer Lösung fällt er fast eisenfrei und ist dann im Wesentlichen salzsaures Dipyridylplatinchlorid.

Der rothe, Eisen und Platin enthaltende Niederschlag wird beim Stehen mit Salzsäure je nach der Concentration derselben langsam oder rascher heller, sehr schnell beim Kochen mit concentrirter Salzsäure.

Umgekehrt geht das schon beschriebene Chloroplatinat des Dipyridyls beim Übergiessen mit Eisenoxydulsalz in die rothe, eisenhaltige Verbindung über. Versuche, über die Zusammensetzung der Verbindung ins Klare zu kommen, scheiterten, da die Platin- und Eisenzahlen variierten, wie dies nach dem Verhalten zu Säuren kaum anders zu erwarten war.

Die freie Eisenverbindung in reinem Zustande zu gewinnen, gelang nicht wegen ihrer leichten Löslichkeit; das Verhältniss

von Eisen und Dipyridyl in der gelösten Verbindung zu bestimmen, versuchte ich auf verschiedenen Wegen wenigstens annäherungsweise, doch schwankten die Resultate gerade um das am wenigsten Aufschluss gebende Verhältniss von 1 Molekül Dipyridyl auf $1\frac{1}{2}$ Atome Eisen nicht unbeträchtlich.

Ebenso wie von Platinchlorid wird Ferrodipyridyllösung auch von Goldchlorid und Quecksilberchlorid roth gefällt; auch diese Niederschläge enthalten beträchtliche Mengen von Eisen.

Wird Dipyridyl mit Kupfersulfat versetzt, so entsteht in nicht zu verdünnter Lösung ein hellblauer Niederschlag.

Mit Kupferacetat gibt die freie Base oder das essigsaure Salz eine dunkelblaue Färbung und nur in grösserer Concentration einen Niederschlag. Wird die blaue Lösung mit Eisenvitriol versetzt, so tritt kaum eine Farbenänderung auf.

Wird dagegen eine durch Ferrosalz roth gefärbte Lösung mit Kupferacetat versetzt, so wird dieselbe bald missfarbig und nach längerem Stehen blaugrün.

Demnach scheint die Verbindung des Dipyridyl mit Kupfer noch stabiler zu sein als die mit Eisen.

Was die Constitution dieses Dipyridyls betrifft, so ist der Bildung aus picolinsaurem Salz nach eine andere als die Orthostellung für die beiden, die Bindung der zwei Pyridinreste vermittelnden Kohlenstoffatome kaum denkbar.

Nichtsdestoweniger habe ich auch einen Oxydationsversuch unternommen, der das Gesagte bestätigt. 3 g der Base wurden in 150 cm³ Wasser und 2 g Schwefelsäure gelöst und Anfangs bei etwa 40°, dann bei langsam bis gegen 90° steigender Temperatur sehr allmählig mit einer dreiprocentigen Lösung von 20 g Kaliumpermanganat versetzt, während die Flüssigkeit durch von Zeit zu Zeit hinzugefügte Schwefelsäure nahezu neutral gehalten wurde; hierauf wurde vom Braunstein filtrirt (dieser gut gewaschen), die Filtrate eingeeengt, von der Hauptmenge des schwefelsauren Kali durch abwechselndes Eindampfen und Erkaltenlassen getrennt, die auf 30 cm³ gebrachte Lösung heiss mit dem dreifachen Volumen Alkohol versetzt, nach dem Erkalten und Filtriren wieder bis auf etwa 5 cm³ eingedampft, mit ungefähr 40 cm³ Alkohol vermischt und so die letzten Spuren Kaliumsulfat entfernt.

Die stark concentrirte Lösung wurde mit Kupferacetat im Überschusse versetzt; sie färbte sich tief dunkelblau und schied nach kurzem Stehen den vollständig charakteristischen Niederschlag von picolinsaurem Kupfer als im heissen Wasser lösliche tiefblaue Krystalle aus, die aus diesem Lösungsmittel umkrystallisirt und vollends durch ihr Verhalten beim Erhitzen erkannt wurden.

Eine Spur derselben, in einem Röhrchen erhitzt, entwickelte Pyridingeruch und lieferte einen Anflug, der mit Eisensulfat sich äusserst intensiv roth färbte. Dieses Verhalten ist unter den Monocarbonsäuren des Pyridins der Picolinsäure allein eigen. (Diejenigen Di- und Tricarbonsäuren, die ich bisher darauf geprüft habe, verhalten sich dann der Picolinsäure ähnlich, wenn sie ein α -Carboxyl enthalten, und von ihr verschieden, wenn dieses fehlt.)

Neben der verhältnissmässig leicht entschlüpfenden Picolinsäure hätte ich Nicotinsäure oder γ -Pyridinecarbonsäure, wenn welche bei der Oxydation entstanden wäre, keinesfalls übersehen können. Da ich keine Spur davon auffand, ist der Schluss, dass sich auch keine gebildet habe, wohl berechtigt und führt in völliger Übereinstimmung mit der Bildungsweise zu dem Ergebniss, dass in dem neuen Dipyridyl ein symmetrisches $\alpha\alpha$ -Dipyridyl vorliegt.

Mit Jodmethyl verbindet sich dasselbe zu einem Additionsproduct, das 2 Moleküle Jodmethyl an ein Dipyridyl gebunden enthält.

Ich erhielt es in reinem Zustande, indem ich 1 Theil der Base mit 2 Theilen Methylalkohol und 2 Theilen Jodmethyl im Rohre zwei Stunden lang auf 100° erhitzte und nach dem Öffnen und Vertreiben des überschüssigen Jodmethyls aus Methylalkohol umkrystallisirte. Das Product ist ein in Wasser leicht zu einer fast farblosen Flüssigkeit löslicher citronengelber Körper; die Lösung gibt keine Eisenreaction. Der Körper wurde der Analyse unterzogen.

0·3665 g Substanz gaben 0·3871 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für
J. 57·07	$(C_{10}H_8N_2)(JCH_3)_2$
	57·68.

Ich habe eine ganze Anzahl Versuche angestellt, um vom α -Dipyridyl ausgehend zu einem neuen Isonicotin zu gelangen,

Zinn und Salzsäure wirkt auf α -Dipyridyl sehr wenig ein. Zink und Salzsäure wirkte reducirend, da ich aber fand, dass ein Theil der Reductionsproducte mit Wasserdampf nicht flüchtig war und das Zink nicht in bequemer Weise zu entfernen ist, habe ich das (wie ich mich vorher überzeigte) sehr ähnlich wirkende Cadmium als reinen, durch Zink gefällten Schwamm in grossem Überschusse auf eine Lösung von Dipyridyl in concentrirter Salzsäure einwirken lassen, nach erfolgter Lösung verdünnt, das Metall als Sulfid gefällt und nach dem Eindampfen des Filtrates dasselbe alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destillirt. Im Destillat war Ammoniak, daneben ein intensiv und sehr unangenehm riechendes, in Wasser lösliches, äusserst alkalisches Öl, von dem ich zu wenig erhielt, um es in Substanz rein zu gewinnen, dessen Chlorplatinat ich dagegen in genügender Menge erhielt, um eine Platinbestimmung ausführen zu können; ich fand 34.1% Platin, in Übereinstimmung mit der für ein Hexahydrodipyridyl geforderten Zahl; doch lässt sich daraus leider kein Schluss ziehen, da der Platingehalt verschieden hydrierter Platindoppelsalze sich um nur wenig unterscheidet.

Im Rückstand blieb eine harzige, unangenehm riechende Masse, aus der ich leider auch nichts Einheitliches gewinnen konnte.

Dagegen führten Reductionsversuche mit Natrium und Alkohol, respective Amylalkohol, zwar nicht zu einem Isonicotin, wohl aber zu einem zwölffach hydrierten Dipyridyl oder Dipiperidyl.

Nach einigen Versuchen habe ich in folgender Weise operirt:

Eine Lösung von 10 g Dipyridyl in 200 cm³ kochendem Amylalkohol wurde allmählig auf einen grossen Überschuss (60 g) zerschnittenen Natriums fliessen gelassen und der Rest des Natriums durch langsames Zugeben von kochendem Amylalkohol in Lösung gebracht.

Die heisse Flüssigkeit (700 cm³ circa) wurde in ungefähr 300 cm³ Wasser gegossen, tüchtig umgerührt und nach einigem Stehen abgehoben. In der wässrigen Flüssigkeit bleibt nur

wenig Base zurück; man schüttelt sie mit noch 100 cm^3 Amylalkohol aus und fügt die Lösung der Hauptmenge zu.

Die Einwirkung verläuft, trotz des grossen Überschusses an Natrium, unvollständig, muss daher wiederholt werden, da an eine Trennung von kleinen Mengen verschieden stark hydrirter Base nicht zu denken ist. Zu diesem Zwecke wurde die amyalkoholische Lösung mehrmals mit kleinen Mengen verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt, bis alle Base entzogen war, die wässrige Lösung mit Kali übersättigt und nun die Base in 100 cm^3 Amylalkohol wieder aufgenommen, über Pottasche getrocknet und abermals mit (diesmal 20 g) Natrium behandelt und ebenso ein drittes, viertes, fünftes Mal, in jedesmal concentrirterer Lösung mit 15, 10 und 5 g dieses Metalles.

Nach der ersten Einwirkung von Natrium gab das einer Probe entzogene Basengemisch eine intensiv rothe, ins Violette spielende Färbung mit Eisensulfat, nach der zweiten eine rein violette Färbung, nach der dritten eine schön blaue Nuance (offenbar ein partiell hydrirtes Zwischenproduct), die nach der vierten nicht mehr sichtbar war. (Zur Sicherung der Vollständigkeit der Einwirkung nahm ich dann eine fünfte und letzte Behandlung mit Natrium vor.)

Die dabei gewonnene amyalkoholische Lösung der Base (circa 65 cm^3) wurde mit 25 cm^3 Wasser geschüttelt, um das Amylat zu zersetzen, und die Base aus der alkoholischen Schicht hierauf mit 15 cm^3 Salzsäure und 10 cm^3 Wasser aufgenommen, erwärmt, bis der Geruch nach Amylalkohol verschwunden war, mit Kali übersättigt und mit Wasserdämpfen abgetrieben, bis die Anfangs äusserst stark alkalische Reaction des Destillates verschwunden war. Im Rückstand blieb fast nichts.

Das mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzte Destillat wurde bis zur beginnenden Krystallisation (circa 15 cm^3) eingedampft, die freie Base durch viel festes Ätzkali als wasserhaltiges Öl abgeschieden, mit geschmolzenem Ätzkali (bei 150°) möglichst getrocknet und destillirt. (Das Destillat muss vor der Einwirkung der feuchten, kohlensäurehaltigen Luft sehr gut geschützt werden.)

Es ging fast Alles von 256—264° über, davon gut vier Fünftel zwischen 258° und 260°.

Die Base enthielt noch immer beträchtlich Wasser und Kohlensäure; die noch mehrmals getrocknete und destillierte (Siedepunkt 259° corr.) Masse wurde schliesslich, um die letzten Spuren Wasser und Kohlensäure zu entziehen, mehr als 14 Tage über frisch geschmolzenem Kali stehen gelassen und dann der Analyse unterzogen.

I. 0·1653 *g* Substanz gaben 0·1748 *g* Wasser und 0·4335 *g* Kohlensäure.

II. 0·14375 *g* Substanz gaben 0·1531 *g* Wasser und 0·3760 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

Gefunden		Berechnet für
I	II	$C_{10}H_{20}N_2$
H...11·78	11·85	11·92
C...71·52	71·34	71·37.

Das Dipiperidyl ist eine sehr starke Base, die viele Metalle aus ihren Lösungen als Hydroxyde fällt, zieht energisch Kohlensäure an und ist so hydropisch, dass es dem käuflichen Ätzkali Wasser entzieht.

Der Siedepunkt liegt, wie schon erwähnt, bei 259° corr.

8 *cg*, einem Kaninchen als salzsaures Salz injicirt, brachten keine Wirkung hervor.

Das Chloroplatinat erhielt ich durch Fällung der in verdünnter überschüssiger Salzsäure gelösten Base mit Platinchlorid in nadel- und tafelförmigen Krystallen.

0·2010 *g* Substanz (lufttrocken) verloren bei 100° 0·0143 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für
	$C_{10}H_{20}N_2(HCl)_2PtCl_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$
H_2O7·11	7·24.

0·1867 *g* bei 100° getrocknete Substanz hinterliessen beim Glühen 0·06275 *g* Platin.

In 100 Theilen:

		Berechnet für
		$C_{10}H_{20}N_2(HCl)_2PtCl_4$
	Gefunden	
Pt.	33·61	33·72.

Als secundäre Base verbindet sich das α -Dipiperidyl mit Schwefelkohlenstoff; die Einwirkung ist äusserst heftig, explosionsartig; das Product ist ein gelber harziger Körper, schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther. Er schmilzt bei 92—93° unter Aufschäumen.

Mit salpetriger Säure gibt das Dipiperidyl, wie nicht anders zu erwarten, eine Nitrosoverbindung. Eine Lösung von 1 g Dipiperidyl in der nöthigen Menge Schwefelsäure und 15 cm³ Wasser wurde mit etwas mehr als 1 g Kaliumnitrit und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt; sogleich schied sich ein weisser Niederschlag aus. Nach einigem Stehen wurde mit Äther ausgeschüttelt; dabei ging ein Theil des Niederschlages in Lösung, ein Theil blieb in der wässerigen Flüssigkeit trotz sehr häufigen Ausschüttelns suspendirt, wurde abfiltrirt, bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet und nun in heissem Alkohol gelöst.

Beim Abkühlen schieden sich hübsche Kryställchen aus, die sich nun als zwar nicht sehr leicht, aber doch in Äther löslich erwiesen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 159°. Sie wurden analysirt.

0·1336 g Substanz gaben bei einem Barometerstande von 745 mm und einer Temperatur von 21° 30·5 cm³ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

		Berechnet für
		$C_{10}H_{18}N_2(NO)_2$
	Gefunden	
N.	25·48	24·83.

Entsprechend den beiden (NH)-Gruppen sind also 2 Nitrosogruppen eingetreten.

Der in Äther aufgenommene Antheil scheint nicht einheitlich zu sein, er schmilzt von 105—135°; öfteres Umkrystallisiren konnte zwar die Grenzen enger stecken, nicht aber einen glatten Schmelzpunkt erzielen. Er sieht dem vorher beschriebenen Dinitrosodipiperidyl ausserordentlich ähnlich (unter der Lupe ist

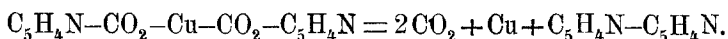
kein Unterschied zu constatiren); ob er nur verunreinigtes Dinitrosodipiperidyl ist, oder davon wesentlich verschieden, konnte ich bei der geringen Menge, die ich besass und die eine weitere Reinigung unmöglich machte, nicht nachweisen.

Ich will noch einige Worte über ein Nebenproduct sagen, das bei der Darstellung des Dipyridyl sich bildet, und das als nicht flüchtiger Körper beim Abtreiben des Dipyridyls mit Wasserdampf als braune harzige Masse in der Retorte zurückbleibt. Durch Äther wird ein beträchtlicher Theil der Masse gelöst und bleibt als gelbgefärbter, weicher Körper zurück, ausgezeichnet durch eine Reaction, die er mit Eisenoxydulsalzlösung gibt, welche der des Dipyridyls an Intensität noch weit überlegen ist; die Nuance ist etwa die des Kaliumpermanganats.

Die Substanz ist sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Säuren, gibt mit Platinchlorid, Silbernitrat unlösliche Niederschläge; da aber ein Beweis für die Einheitlichkeit schwer zu erbringen war, verlieren die bei der Analyse erhaltenen Zahlen sehr an Werth. Sie stimmen mit den des Dipyridyls nahe überein; der Kohlenstoff erscheint um circa $\frac{1}{2}\%$ höher, der Wasserstoff um $\frac{1}{2}\%$ niedriger, so dass einiger Grund wäre, auf ein Condensationsproduct von mehr als zwei Pyridinkernen zu schliessen, was durch einige Thatsachen, auf die ich noch zu sprechen komme, gestützt wird.

Die ausserordentlich intensive Eisenreaction des Körpers bewirkt, dass das nach Verdunsten des Pyridins zurückbleibende Rohdipyridyl eine noch kräftigere Färbung mit Eisensalzen gibt, als das reine Dipyridyl, so dass ich in meiner vorläufigen Mittheilung über diesen Gegenstand die Vermuthung aussprach, dass das ganz reine Dipyridyl vielleicht keine Färbung gebe. Diese Vermuthung ist unrichtig.

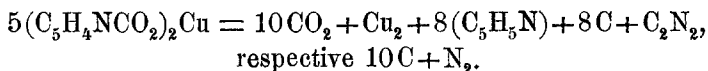
Die Bildung von α -Dipyridyl aus α -pyridincarbonsaurem Kupfer erklärt sich leicht nach der Gleichung:



In der That ist das bei der Reaction entstehende, über Wasser aufgefangene Gas fast reine Kohlensäure.

Daneben entsteht Cyan und Cyanwasserstoff in kleiner Menge, und in der Retorte bleibt neben Kupfer eine kohlige Masse zurück.

Alle Gleichungen, die die reichliche Bildung von Pyridin erklären wollen, haben das gemeinsam, dass der dazu nöthige Wasserstoff einem Theile der vorhanden gedachten Pyridinreste entzogen werden muss; demnach wäre die grösste theoretisch mögliche Menge von Pyridin durch die Gleichung gegeben:

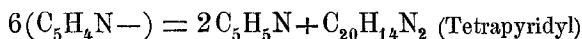


Diese Annahme wird durch folgende Beobachtung ziemlich plausibel, die ich hier kurz erwähnen will.

Als ich einst Monobrompyridin über auf etwa 350—400° erwärmtes moleculares Kupfer destillirte (zu dem Zweck, um so zu einem Dipyridyl zu gelangen), erhielt ich glatt reines Pyridin als Destillat, und zwar entsprach die Menge genau der Gleichung $5(\text{C}_5\text{H}_4\text{NBr}) + 5\text{Me} = 5\text{MeBr} + 4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N}) + 5\text{C} + \text{N}$, in welcher der Wasserstoff der zerstörten Pyridinreste vollständig zum Aufbau von Pyridin verwendet wird.

Die Bildung von Condensationsproducten, wie etwa eines Tetrapyridyls, wäre dann eine Reaction, die in der Mitte liegt zwischen dem glatten Zusammentreten zweier Pyridinreste zu Dipyridyl, und der totalen Wasserstoffabgabe eines Theiles der Reste zu Gunsten eines anderen Theiles.

So drückt zum Beispiel die Gleichung



eine Wasserstoffentziehung aus, die ein Theil der Reste erleidet, die aber nicht bis zur totalen Zerstörung derselben geht.

Über das Verhalten der Isomeren der Picolinsäure beim Erhitzen in Form von Salzen (und speciell von Kupfersalzen) hoffe ich baldigst Mittheilungen machen zu können.